

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-126322  
(43)Date of publication of application : 04.11.1978

---

(51)Int.Cl.

D01F 6/38  
C08F220/44  
//(C08F220/44  
C08F236/20 )

---

(21)Application number : 52-038124

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1977

(72)Inventor : YAMAMOTO KATSUO

TAKENAKA YOSHINORI

IWASA TOSHIO

---

## (54) HEAT-RESISTANT ACRYLONITRILE SYNTHETIC FIBER

### (57)Abstract:

PURPOSE: A copolymer consisting of acrylonitrile as major constituent and a specific hereto-1,6-diene which forms partially cyclic structure, is made into fibers with good heat resistance, for example sustaining creep property, strength and Young's modulus even under heat humidity or high temperature conditions.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53-126322

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
D 01 F 6/38  
C 08 F 220/44 //  
(C 08 F 220/44  
C 08 F 236/20 )

識別記号

⑥日本分類  
42 D-24  
26(3) C 171  
26(3) C 11  
26(3) A 13

厅内整理番号  
7107-47  
6958-45  
7442-45  
7195-45

⑦公開 昭和53年(1978)11月4日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑧耐熱性アクリロニトリル系合成繊維

⑨特 願 昭52-38124

⑩出 願 昭52(1977)4月5日

⑪發明者 山本勝男

富士市鮫島2番地の1 旭化成  
工業株式会社内

同 竹中良則

富士市鮫島2番地の1 旭化成  
工業株式会社内

⑫發明者 岩佐寿夫

富士市鮫島2番地の1 旭化成  
工業株式会社内

⑬出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通一丁目25番  
地の1

明細書

1. 発明の名称

耐熱性アクリロニトリル系合成繊維

2. 特許請求の範囲

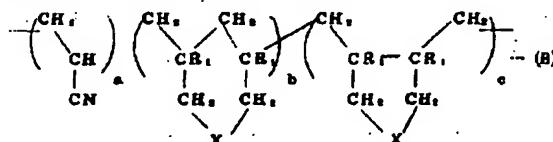
1. アクリロニトリルを主成分とし、下記(A)式



(ただし、-X-は-O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-,  
-NR<sub>2</sub>-,-NR<sub>2</sub>R<sub>1</sub>X<sup>2</sup>, -N-を、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>  
CN

はR又はアルキル基を、XはC<sub>6</sub>, Br, SO<sub>2</sub>,  
NO<sub>2</sub>等の4級化塩基を表わす。)

で示される異構1,6-ジエン化合物を環化共  
重合させて得られた下記(B)式



(ただし、-X-は-O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-,

-NR<sub>2</sub>-,-NR<sub>2</sub>R<sub>1</sub>X<sup>2</sup>, -N-を、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>  
CN

はR又はアルキル基を、XはC<sub>6</sub>, Br, SO<sub>2</sub>,  
NO<sub>2</sub>等の4級化塩基を表わす。)

の環状構造を部分的に有するアクリロニトリル系共重合体からなる耐熱性の秀れたアクリロニトリル系合成繊維

2. (A)式で表わされる化合物が、ジアリルエーテル、ジアリルスルフオド、ジアリルスルホン、ジアリルシアナミド、ジアリルアミン、N-アルキルジアリルアミン、ジアリルアミン4級塩、からなる群から選ばれる少なくとも1種の異構1,6-ジエン化合物である特許請求の範囲第1項に記載の耐熱性アクリロニトリル系合成繊維

3. 異構1,6-ジエン化合物の共重合量が  
50重量%以下である特許請求の範囲第1項  
に記載の耐熱性アクリロニトリル系合成繊維

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性に秀れたアクリロニトリル系

合成繊維に関する。更に詳しくは、アクリロニトリルを主成分とし、特定の共通1, 6-ジエンを環化共重合させて得られた環状構造を部分的に有するアクリロニトリル系共重合体から成る耐熱性の秀れたアクリロニトリル系合成繊維に関するものである。

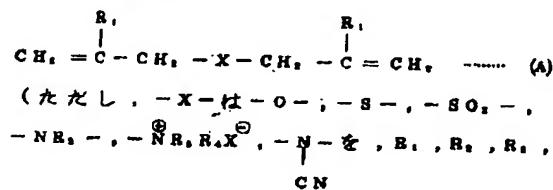
アクリロニトリル系合成繊維は、絨さ・染色性・パルキー性に優れ、風合的にも羊毛に類似しており、ニット関係を中心に各種分野で広く使用されている。しかしながら、これらの秀れた特性を有するにもかかわらず織物分野や産業分野においてはその使用量は極めて少い。この理由はアクリロニトリル系合成繊維が耐熱性に乏しく、温熱状態あるいは高温乾熱状態でのクリープ特性・強度・ヤング率・寸法安定性が小さい為である。

かかる実情に鑑み、アクリロニトリル系合成繊維の耐熱性を改良向上しようとする試みは、從来当業界においても不断に行なわれて来た。ポリアクリロニトリル単独重合体から作られた

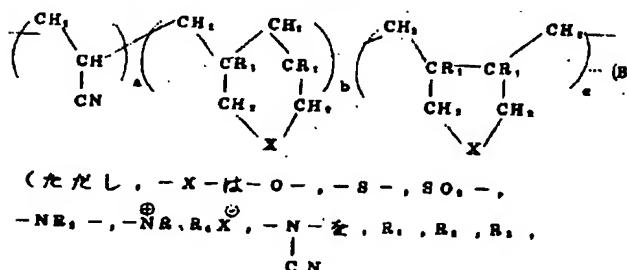
特開昭53-126322(2)  
繊維は共重合体から成る繊維よりも耐熱性・寸法安定性に秀れたものである事は知られているが、反面染色性が極めて悪く、衣料としての価値が無くなり、産業資材面でも制限されたものとなる。又分子量を高める事も耐熱性・寸法安定性改良に効果はあるが、反面繊維形成時の延伸が大幅に低下する為に強度不足・脆さ等のマイナス効果が却つて大きくなる。更に架橋剤の使用や架橋性モノマーとの共重合による架橋によつて繊維構造の三次元化によつて耐熱性・寸法安定性を向上せんとする試みは、架橋処理時の工程管理上の繁雑さや重合・繊維化工程中のゲル化という問題と、架橋繊維自体の強度・ヤング率等の改良程度は小さく、耐熱性・寸法安定性の改良には不充分なものであつた。

本発明者等は、温熱時や高温時のクリープ特性・強度・ヤング率等の耐熱性・寸法安定性に秀れたアクリロニトリル系合成繊維を開発する目的をもつて観察研究に注力した結果本発明を完成し、所期の目的を達するに至つた。

すなわち本発明は、アクリロニトリルを主成分とし、下記(A)式



R<sub>1</sub>はH又はアルキル基を、XはC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Br, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>等の4級化造塩基を表わす。)で示される共通1, 6-ジエン化合物を環化共重合させて得られた下記(B)式



R<sub>1</sub>はH又はアルキル基を、XはC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Br, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>等の4級化造塩基を表わす。)

の環状構造を部分的に有するアクリロニトリル系共重合体からなる耐熱性の秀れたアクリロニトリル系合成繊維である。以下本発明の構成、実施態様、効果について更に詳述する。

本発明の環状構造の導入は、(A)式で示される共通1, 6-ジエン化合物とアクリロニトリルの環化共重合で行なう事が出来る。(A)式の共通1, 6-ジエン化合物はラジカル触媒により環化重合する事は良く知られており、アクリロニトリルとの共重合においても(A)式のモノマーが環化する事は、共重合物の溶解性や残存二重結合の無い事で確認出来る。但し環化構造については単位<sup>1</sup>の6員環か単位<sup>2</sup>の5員環かは定量確認は困難であるが、重合機構より考えて6員環が主とされており、生成共重合体の構造は(B)式のように6員環と5員環の混在系と考えるのが妥当である。

本発明の(A)式で示される共通1, 6-ジエン化合物としてはジアリル化合物又はジメタリル化合物があり、具体的にはジアリルエーテル、

ジアリルスルフィド、ジアリルスルホン、ジアリルシアナミド、ジアリルアミン、N-アルキルジアリルアミン、ジアリルアミン4酸塩、および対応するジメタリル化合物であるが、ジアリル化合物の方が環化重合のし易さから望ましい。

これらの異類1、6-ジエン化合物の共重合量は目的に応じて変え得るが、一般には多くなると環化重合以外の二重結合を残す重合が併発してゲル化を起し易く、又繊維形成時に延伸配向を不利にする為、50重量%以下にする必要がある。又、それ程の量を導入しなくとも効果は充分発揮出来、実用上は3~20重量%が望ましい。

アクリロニトリルの量は上記ジエン化合物の量によつて自動的に決まるが、必要とあれば他の第三成分として通常のビニルモノマーや染着基含有モノマーである(メタ)アリルスルホン酸ソーダ、ステレンスルホン酸ソーダ等を更に共重合しても良い。

本発明において環化共重合体を製造するには、溶液重合が最も好ましいが、懸濁重合・乳化重合でも良い。塊状重合は三次元化重合体が生成し易く好ましくない。いずれの重合方式を行つ場合でも回分式、半連續式、連続式が適宜使用し得る。重合触媒としてはアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルバーオキシド、ラクリルバーオキシド、過酸化水素、過硫酸塩等、および酸化剤-還元剤の組合せによる過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、ヒドロキシルアミンスルホン酸塩等と酸性亜硫酸ソーダ等の還元性ヒドロキシル化合物との組合せ等が用いられる。その他適宜重合促進剤や分子量調整剤を使つても良いが、加熱のみの熱重合はゲル化を起しし易く好ましくない。得られた共重合体は必要に応じて、常法に従つて精製処理する。

このようにして得られた環化共重合体を繊維化するには、従来から知られているアクリロニトリル系重合体の溶剤であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキ

シド、濃厚硝酸水溶液、塩化亜鉛、ロダン塩等の濃厚水溶液に溶解して紡糸溶液となし、乾式又は湿式方式で紡糸して、常法による延伸、熱処理を行い繊維とする。

本発明の効果は、具体的には以下の実施例で明らかにするが、上記の塊状構造導入によつて、得られるアクリロニトリル系合成繊維の耐熱性・寸法安定性が飛躍的に向上することが確認され、その結果は顯著である。これは直鎖状ビニル重合体中の環状構造部が分子鎖の内部回転やねじれの自由度を束縛して分子鎖の剛性を強めた為と推定される。

以下の実施例においても及び部は特記しない限り全て重量部を意味する。

ヤング率の測定は、定速伸張型試験機 ATM-1(東洋測器製)を用い所定温度雰囲気中に試料を保ちJIS法に基き応力伸長曲線を描き、原点の近くで伸張変化に対する応力変化の最大点を求めて常法によりヤング率を算出した。

寸法安定性の目安とするクリープと変形率の

測定は、15mmの長さの単繊維の両端をループを形づくるようにクランプに取付けそのループから繰り(25℃の空気中でデニール当り0.1%となるように調整された)を吊り下げ、ループの長さをカセットメーターで読み取る方法を用いた。25℃空気中の長さをS<sub>0</sub>とし、試料繊維と繰りを熱水中に浸漬し、その浸漬の瞬間を0時とし、30秒後に測定した試料の長さをS<sub>1</sub>とする。その後20分後に測定した試料の長さをS<sub>2</sub>とする。変形率とクリープは次の式で計算した。

$$\text{変形率} (\%) = \frac{S_2 - S_1}{S_0} \times 100$$

$$\text{クリープ} (\%) = \frac{S_1 - S_0}{S_0} \times 100$$

#### 実施例1

加温槽を有する10Lの重合反応器にアクリロニトリル90部、ジアリルアミン10部、アゾビスイソブチロニトリル0.4部、ジメチルスルホキシド50部を加え、50℃で8時間

重合を行つた。得られた重合体溶液は大量の水中に沈殿せられ、充分水洗乾燥した。ポリマー中のジアリルアミン量はアミン分析値より10.5部であり、赤外吸収スペクトルにも残存二重結合は無く、アクリロニトリル系ポリマーの溶剤であるジメチルホルムアミド、硫酸、ロダン塩水溶液等に良好に溶解した。

この共重合体を0℃の6.7%硝酸に溶解して紡糸原液として、0℃の3.0%硝酸水溶液中に紡糸口金口を通して押し出し、水洗後沸騰水中で8倍に延伸し、乾燥後110℃の飽和水蒸気中で10分間の加熱処理をして約3デニールの繊維とした。この繊維を試料Aとする。

同様の方法でアクリロニトリル9.0部、アクリル酸メチル1.0部から成る繊維を紡糸し、得た繊維を試料Bとする。

得られた繊維の物性は下記の通りで耐熱性は著しく改良されている。

以下余白

とした。物性は下記の通り。

強度 (25℃(乾)) 5.7 g/d

ヤング率 (25℃(乾)) 71.8 g/d  
(130℃(乾)) 10.2 g/d  
(95℃(湿)) 8.3 g/d

変形率 (100℃(湿)) 3.8%

クリープ率 (100℃(湿)) 0.7%

#### 実施例3

実施例1と同様の方法でアクリロニトリル8.0部ジアリルエーテル2.0部をアゾビスジメチルペロニトリル0.3部で50℃×1.2時間重合を行つた。得られた重合体溶液から未反応モノマーをロータリー式エバボレーターで除き紡糸原液とした。再生ポリマー中のジアリルエーテル量は塩素分析値から1.8質量%であつた。

この紡糸原液を50℃ジメチルスルホキシド水溶液中に抽出し、98℃の2.0%ジメチルスルホキシド水溶液中で7倍に延伸し、水洗乾燥後110℃の飽和水蒸気中で10分間の熱処理をして約3デニールの繊維とした。

得られた繊維の強度は25℃(乾)で4.8 g/d、

項目 試料	強度 (g/d) 25℃(乾)	ヤング率 (g/d)			変形率 (%) 100℃(湿)	クリープ (%) 100℃(湿)
		25℃(乾)	130℃(乾)	95℃(湿)		
A	4.8	44.7	7.3	5.2	6.4	1.7
B	5.6	40.6	0.9	1.0	25.1	4.3

#### 実施例2

実施例1と同様の方法でアクリロニトリル9.2部とジアリルシアナミド8部を用いて重合を行つた。生成ポリマーはアクリル系ポリマーの溶剤に良く溶解し、赤外吸収スペクトルにも残存二重結合は無く、ニトリル吸収の違いを利用してジアリルシアナミドの含有率は約7.6%であつた。

この共重合体を-3℃の7.0%硝酸に溶解して紡糸原液とし、0℃の3.0%硝酸水溶液中に押し出し水洗後沸騰水中で5倍延伸し、乾燥後更に105℃の水蒸気中で2倍の延伸を行い二次乾燥後100℃の水蒸気で10分間の熱処理をして約2デニールの繊維とし、これを試料C

25℃(乾)のヤング率は48.9 g/d、130℃(乾)のヤング率は9.5 g/d、95℃(湿)のヤング率は9.3 g/d、100℃(湿)の変形率は2.9%，100℃(湿)のクリープは0.7%と従来のアクリル系合成繊維とは比較にならない良好な耐熱性と寸法安定性を有している。

#### 実施例4

かきませ機を有する10ℓの重合反応器にアクリロニトリル9.5部、ジアリルアミン塩酸塩5部、過酸化アンモニウム1部、酸性亜硫酸ソーダ1.0部、イオン交換水1200部を加え、硫酸でpH2.5に調節し、55℃で1.0時間重合を行つた。得られたポリマーは塩素分析値より約4%の共重合量であり、赤外吸収スペクトルの残存二重結合は無く、溶解性も良好であつた。

この共重合体をロダンソーダを紡糸溶剤として盤式紡糸で10倍延伸率となし、115℃の飽和水蒸気中10分間の熱処理をして3デニールの繊維とした。

得られた繊維の物性は、ヤング率が135℃

(松)で6.5 g/d, 9.5 t(厚)で4.9 g/d, 変形率は  
100 t(厚)で5.8%, クリープは100 t(厚)で  
1.3%であつた。

特許出願人 煙化成工業株式会社